

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2.123.419

(A utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national

72.02465

(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

(13)

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

(22)

Date de dépôt ..... 25 janvier 1971, à 16 h 39 mn.

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 36 du 8-9-1972.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.) C 08 f 1/00/C 08 f 21/00.

(71)

Déposant : Société dite : UNION CARBIDE CORPORATION, résidant aux États-Unis  
d'Amérique.

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

(54)

Procédé de production de copolymères de greffage de lactones.

(72)

Invention de :

(33) (32) (31)

Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le  
26 janvier 1971, n. 109.983 au nom de Louis Anthony Pilato.*

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15<sup>e</sup>)

72 02465

La présente invention concerne de nouveaux procédés pour produire des copolymères de greffage de lactones ou d'oxa-lactones. Plus particulièrement, l'invention concerne des procédés permettant de polymériser certains monomères vinyliques contenant un groupe hydroxyle libre, ou un groupe amino libre, ou un groupe carboxyle libre, ou contenant des mélanges de ces groupes, seuls ou en mélange avec un ou plusieurs monomères différents contenant ces groupes ou avec un ou plusieurs monomères ne contenant pas ces groupes, par un procédé de polymérisation amorcée par des radicaux libres dans un mélange réactionnel contenant une lactone ou une oxa-lactone et de faire ensuite polymériser la lactone ou l'oxa-lactone, présente comme diluant dans le mélange réactionnel, par une polymérisation de condensation afin de produire les copolymères de greffage de lactones.

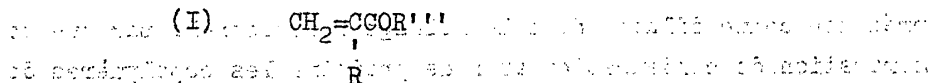
On connaît des polymères vinyliques et des polymères de lactones/<sup>ou</sup> d'oxa-lactones. On connaît également des procédés selon lesquels on prend un polymère vinylique préformé et l'on copolymérise dessus, par greffage, un autre monomère vinylique ou l'on effectue/<sup>une</sup> copolymérisation de fixation de blocs ou de longues séquences à l'aide d'un autre monomère vinylique. On ne connaissait pas jusqu'à présent un procédé permettant de produire efficacement un copolymère de greffage d'une lactone ou d'une oxa-lactone avec un ou plusieurs monomères vinyliques.

La Demanderesse vient de trouver que l'on peut produire des copolymères de greffage de lactones ou d'oxa-lactones par la réaction d'un ou plusieurs monomères vinyliques dans un mélange réactionnel contenant une ou plusieurs lactones ou oxa-lactones à titre de diluant et de composé pouvant participer à la réaction. Par souci de commodité, le terme "polymère" que l'on utilise dans le présent mémoire comprend des homopolymères et des copolymères contenant deux ou plusieurs monomères polymérisés, et le terme "lactone" comprend les oxa-lactones lorsqu'il y a lieu.

Dans le procédé de la présente invention, on fait réagir un mélange d'un monomère vinylique réactif, contenant un groupe hydroxyle réactif, un groupe amino réactif (primaire ou secondaire), un groupe carboxyle réactif, ou bien contenant un mélange de ces groupes, et une lactone ; on peut effectuer la réaction en une

série de stades ou bien la réaliser sous forme d'une réaction simultanée. Les groupes réactifs présents dans le monomère vinylique sont ceux capables d'amorcer la réaction de polymérisation de la lactone ; on sait en pratique que ces groupes comprennent  
 5 les groupes hydroxyle, amine et carboxyle. Bien évidemment, on peut utiliser un mélange de monomères vinyliques et/ou un mélange de lactones, et le mélange peut également contenir d'autres monomères polymérisables présentant de la non-saturation éthylnique.

Les monomères vinyliques réactifs, que l'on peut utiliser  
 10 dans le présent procédé, sont ceux représentés par les formules générales (I) et (IA) :



15 où R peut être un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comportant

(où R peut être un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comportant 1 à environ 3 atomes de carbone ou bien  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ , et R''' peut être  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OC}_p\text{H}_{2p}\text{OH}$  où la valeur de p se situe entre 1 et une valeur égale ou supérieure à 5 environ,  $-\text{OC}_p\text{H}_{2p}\text{NH}_2$ ,  $-\text{OC}_p\text{H}_{2p}\text{COOH}$ ,  
 20  $-\text{NHC}_p\text{H}_{2p}\text{OH}$ ,  $-\text{NHC}_p\text{H}_{2p}\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHC}_p\text{H}_{2p}\text{COOH}$ ,  $-\text{OC}_p\text{H}_{2p}\text{NHR}''''$  ou  $-\text{NHC}_p\text{H}_{2p}\text{NHR}''''$  où R'''' est un groupe alkyle contenant jusqu'à 10 atomes de carbone environ ou même davantage).

Comme exemple illustrant des monomères vinyliques appropriés répondant à la formule (I) ou à la formule (IA), on peut mentionner  
 25 l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'alcool allylique, l'alcool méthallylique, l'alcool éthallylique, l'acrylate d'hydroxyméthyle, le méthacrylate d'hydroxyméthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 3-hydroxypropyle, l'acrylate de 5-hydroxypentyle, le méthacrylate de 2-  
 30 hydroxyéthyle, l'éthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acide itaconique, l'acrylate d'aminométhyle, l'acrylate de 2-aminoéthyle, le méthacrylate de 2-aminoéthyle, l'acrylate de 2-(N-méthylamino)-éthyle, l'acrylate de 2-(N-méthylamino)-propyle, le méthacrylate de 2-(N-

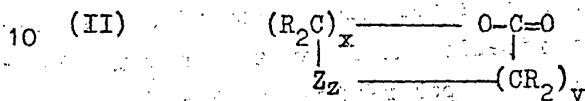
butylamino)éthyle, l'acrylate de 5-(N-méthylamino)pentyle, l'acrylate de 2-(N-décylamino)éthyle, l'acrylate de 2-carboxyéthyle, le N-(2-hydroxypropyl)-acrylamide, le N-(aminométhyl)acrylamide, le N-carboxyméthylacrylamide, l'acrylate de 2-(N-méthylamino)éthyle, 5 le 2-(N-éthylaminopropyl)acrylamide, etc.

On peut utiliser un ou plusieurs des monomères vinyliques réactifs, et la quantité de chacun de ces monomères dans le mélange n'a pas d'importance. On peut également utiliser un mélange d'un ou plusieurs de ces monomères vinyliques réactifs avec un ou plusieurs monomères polymérisables différents, contenant le groupe à non-saturation éthylénique polymérisable  $\text{CH}_2=\text{C}$ . Comme exemples illustrant de tels monomères, on peut citer l'éthylène, le propylène, les butènes, les pentènes, le styrène, le butadiène, l'isoprène, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le méthacrylate de méthyle, 15 l'acrylate d'éthyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinyle, l'acétate de vinyle, le butyrate de vinyle, le benzoate de vinyle, l'isoprényle-méthylcétone, la vinyl-phényl-cétone, la vinyl-méthyl-cétone, l'alpha-chlorovinyl-méthyl-cétone; le sulfure de divinyle, le sulfure de vinyle et d'éthyle, 20 le sulfure de vinyle et de p-tolyne, le styrène, la vinyl-éthyl-sulfone, l'acide vinyl-sulfonique, le 2-vinyl-pyridine-bicyclo[2.2.1]-hept-2-ène, le 5-éthylidènebicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène, l'acrylate de décyle, le méthacrylate d'octadécyle, l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, l'acrylamide, 25 le méthacrylamide, l'éthacrylamide, le N-méthylacrylamide, le N-méthylméthacrylamide, le N-propylacrylamide, le N-pentylméthacrylamide, l'acryloxyacétamide, le 2-méthacryloxypropionamide, le N-méthylacryloxyacétamide, etc. On peut utiliser n'importe quel monomère polymérisable présentant de la non-saturation éthylénique ; ces monomères sont bien connus des experts en ce domaine 30 et la liste ci-dessus ne fait que présenter des exemples de ces monomères.

Comme antérieurement indiqué, on peut utiliser dans la réaction uniquement des monomères vinyliques réactifs répondant aux 35 formules (I) et (IA), ou bien l'on peut utiliser un mélange de ces monomères vinyliques avec d'autres monomères polymérisables connus contenant le groupe à non-saturation éthylénique polymérisable

- CH<sub>2</sub>=C < . Ainsi, la concentration du monomère vinylique réactif peut se situer entre environ 1 % et 100 % du poids total des monomères vinyliques polymérisables présents ; de préférence, cette concentration se situe entre environ 0,5 % et environ 5 %, en poids ;
- 5 le reste étant constitué par un monomère polymérisable différent présentant de la non-saturation éthylénique.

Les lactones et les oxa-lactones utiles dans la présente invention sont celles représentées par la formule (II) :



- (où chaque R, pris individuellement, peut être un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et pas plus de trois de ces groupes R peuvent être des groupes alkyle ; Z est -O- ; z peut être nul
- 15 ou égal à 1 ; x et y sont des nombres entiers valant 1 à 4, et lorsque z est nul, la somme (x+y) est comprise entre 4 et 7, et lorsque Z vaut 1, la somme (x+y+z) vaut de 4 à 7.

- Comme exemples de lactones appropriées citées à titre illustratif, il y a la delta-valérolactone, l'epsilon-caprolactone,
- 20 la zêta-énantholactone, l'êta-caprylolactone, la monométhyl-delta-valérolactone, la diméthyl-delta-valérolactone, l'epsilon-méthyl-epsilon-caprolactone, la triéthyl-delta-valérolactone, la 1,4-dioxanne-2-one, la diméthyl-1,4-dioxanne-2-one, et d'autres lactones connues.

- 25 La quantité de lactone pouvant être présente dans le mélange réactionnel du monomère polymérisable et de la lactone peut varier entre environ 5 % et environ 95 % du poids total du mélange. On préfère, cependant, que cette lactone représente environ 50 % à environ 85 % du poids du mélange total. On peut, si on le désire,
- 30 opérer en présence d'un solvant inerte ; ceux-ci sont bien connus en pratique.

Comme antérieurement indiqué, on peut produire le copolymère de greffage par un procédé de réactions simultanées ou par un procédé en deux stades.

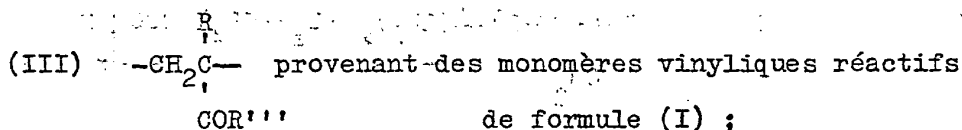
- 35 Dans le procédé des réactions simultanées, on agite et chauffe à une température comprise entre environ 125°C et environ 250°C, ou davantage, le mélange, réactionnel comprenant le monomère vinylique

réactif, la lactone, ou l'oxa-lactone, l'amorceur de radicaux libres et le catalyseur de condensation des lactones, avec le monomère polymérisable différent, présentant de la non-saturation éthylénique, lorsqu'on désire la présence de ce dernier monomère.

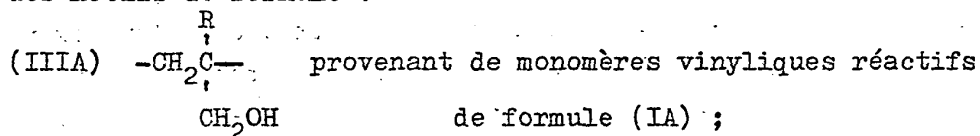
- 5 Dans ces conditions, l'amorceur de radicaux libres amorce la polymérisation d'addition du monomère vinylique, et le catalyseur de condensation des lactones amorce la condensation de la lactone. Les deux réactions se produisent simultanément et l'on produit le copolymère de greffage de la lactone, contenant des motifs
- 10 répondant aux formules (IV) et (IVA) ci-après.

Dans le procédé en deux stades, on fait initialement réagir le mélange du monomère vinylique réactif (plus le monomère polymérisable différent, présentant de la non-saturation éthylénique, si l'on désire la présence d'un tel monomère) et de la

- 15 lactone, pour polymériser les monomères en utilisant comme catalyseur dans le mélange un amorceur de polymérisation par radicaux libres. On produit un polymère réactif par la polymérisation des monomères par addition des radicaux libres, cependant que la lactone présente joue le rôle d'un diluant pour la réaction. Dans ce
- 20 premier stade de la réaction, le polymère peut contenir, polymérisés dans la chaîne du polymère, des motifs répondant à la formule :



- 25 des motifs de formule :

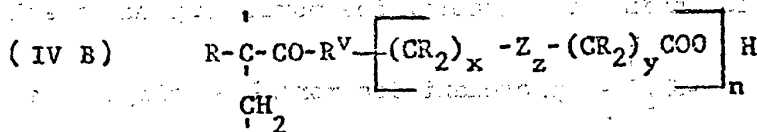
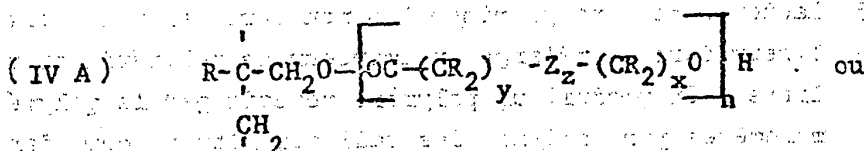
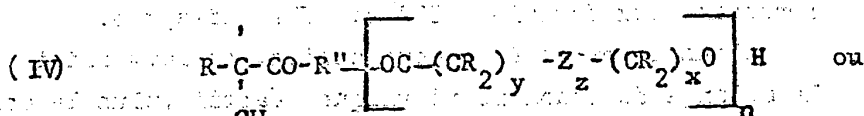


et des motifs de formule :

- 30 (IIIB)  $\text{---CH}_2\text{C---}$  provenant du monomère polymérisable à non-saturation éthylénique, lorsque ce dernier monomère est présent.

A l'achèvement de la polymérisation d'addition amorcée par les radicaux libres, on ajoute un catalyseur connu pour la polymérisation de condensation des lactones et des oxa-lactones,

et l'on met en oeuvre le second stade du procédé en deux stades. Dans ce second stade, le cycle de la lactone ou de l'oxa-lactone s'ouvre et ce produit intermédiaire réagit avec l'atome d'hydrogène réactif présent dans les motifs représentés par les formules (III) et (IIIA) pour produire une chaîne de polyesters. Ainsi, les copolymères de greffage de lactone que l'on produit par le procédé de la présente invention contiennent des motifs de formules :



- [où R" est le reste du groupe R''' (dont le groupe hydroxyle, amino ou amino substitué a perdu un atome d'hydrogène) ; R<sup>V</sup> est le reste du groupe R''' (dont le groupe carboxyle a perdu un atome d'hydrogène) et n est un nombre entier]. Ainsi, R" peut être -OC<sub>p2p</sub>H<sub>2</sub>O-, -OC<sub>p2p</sub>H<sub>2</sub>NH-, -NHC<sub>p2p</sub>H<sub>2</sub>O-, -NHC<sub>p2p</sub>H<sub>2</sub>NH-, -OC<sub>p2p</sub>H<sub>2</sub>NR'''- ou -NHC<sub>p2p</sub>H<sub>2</sub>NR'''- et R<sup>V</sup> peut être -O-, OC<sub>p2p</sub>H<sub>2</sub>COO- ou -NHC<sub>p2p</sub>H<sub>2</sub>COO-. La valeur de n peut varier de 1 à une valeur moyenne égale ou supérieure à 500 environ ; elle dépend du nombre de sites réactifs dans le polymère réactif et de la quantité de lactone ou d'oxa-lactone que l'on fait réagir avec le polymère réactif. Bien entendu, des motifs de formule

(IIIB) sont également présents si un monomère polymérisable différent, à non-saturation éthylénique, est également présent dans le mélange réactionnel.

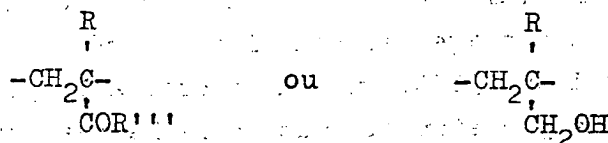
On peut effectuer la polymérisation des monomères polymérisables par radicaux libres dans le procédé en deux stades à une température comprise entre environ 40°C et environ 200°C ou davantage, et comprise de préférence entre environ 70°C et environ 150°C. On peut opérer à la pression atmosphérique, à la pression ambiante dans le réacteur, ou bien à une pression supérieure à la pression atmosphérique. On peut utiliser n'importe lequel des amorceurs de radicaux libres connus, et l'on peut mentionner à titre d'exemples illustratifs de ces amorceurs de radicaux libres les per-composés comme le peroxyde de di-t-butyle, l'hydroperoxyde de t-butyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxy-pivalate de tertio-butyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde d'acétyle, le perborate de sodium, le percarbonate de sodium, le peroxydicarbonate de diisopropyle, l'azobisisobutyronitrile, etc. La concentration de l'amorceur peut varier entre environ 0,05 et environ 5 % en poids et elle se situe de préférence entre environ 0,1 et environ 1 % du poids des monomères polymérisables présents.

Comme exemples de polymères réactifs que l'on peut produire dans le premier stade du procédé en deux stades, on peut mentionner du poly(méthacrylate de méthyle/méthacrylate de 2-hydroxyéthyle/méthacrylate de 2-hydroxypropyle), du poly(éthylène/acide acrylique), du poly(styrène/acrylate de 2-hydroxyéthyle), du poly(chlorure de vinyle/acide méthacrylique), du poly(acide acrylique/acrylate de 2-hydroxyéthyle), du poly(acétate de vinyle/méthacrylate de 2-hydroxyéthyle), du poly(acrylate de 2-hydroxyéthyle), du poly(styrène/alcool allylique), du poly(acrylonitrile/acrylate d'hydroxyméthyle), du poly(chlorure de vinyle/acétate de vinyle/acrylate de 2-hydroxyéthyle), du poly(chlorure de vinyle/styrène/méthacrylate de 2-hydroxyméthyle), du poly(acétate de vinyle/acrylate de 2-aminoéthyle), du poly(chlorure de vinyle/acrylate de 2-(N-méthylamino)éthyle), du poly(chlorure de vinylidène/acide acrylique), du poly(acétate de vinyle/acrylate de 2-aminopropyle), du poly(acrylate d'hydroxyméthyle),



du poly(méthacrylate de 5-hydroxypentyle), du poly(acrylate de 2-aminoéthyle), du poly[méthacrylate de 2-(N-méthylamino)-éthyle], etc. Ces polymères réactifs contiennent, à une concentration de 0,1 mole pour cent à 100 moles pour cent, dans la

5 chaîne du polymère et sous forme polymérisée, le motif :



Ces polymères réactifs peuvent avoir un poids moléculaire aussi

10 faible que 200 environ et peuvent avoir un poids aussi élevé que plusieurs millions.

On met en oeuvre le second stade du procédé en deux stades, celui de la réaction de condensation de la lactone à l'achèvement de la polymérisation des monomères vinyliques

15 par radicaux libres, en ajoutant au mélange un catalyseur connu de condensation des lactones et en chauffant le mélange à une température comprise entre environ 40°C et environ 250°C ou davantage. On peut utiliser n'importe quelle température qui ne décompose pas les corps mis en réaction ou les produits obtenus

20 ou qui n'aboutit pas à un degré appréciable quelconque de réactions secondaires inopportunes. Parmi les catalyseurs de condensation appropriés, il y a les corps connus que sont l'octoate stanneux, l'octoate stannique, le sodium, le potassium, le méthylate de sodium, le carbonate de potassium, le carbonate de magnésium, le borate de zinc, l'oxyde de zinc, le silicate de plomb, l'acétate cobalteux, l'oxyde de plomb, le titane de tétrabutyle, le titanate de propyle, l'hydrure de lithium, l'hydrure de lithium et d'aluminium, le zinc-dibutyle, le

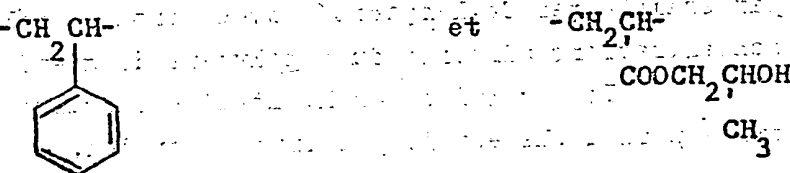
25 triéthylate d'aluminium, l'aluminium-triéthyle, l'aluminium-triisobutyle, etc. On peut utiliser n'importe lequel des catalyseurs connus comme étant utiles pour la polymérisation de condensation des lactones et des oxa-lactones. La concentration du catalyseur peut se situer entre environ 0,001 et environ

30 5 % en poids, par rapport à la lactone ou l'oxa-lactone introduite dans le mélange. On préfère, cependant, utiliser environ

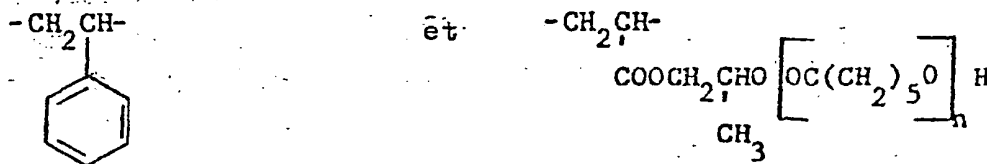
35

0,01 à environ 0,25 % de ce poids. Les durées de réaction varient selon les corps particuliers que l'on fait réagir et selon les catalyseurs particuliers que l'on utilise, selon la pression, la température, l'importance de la charge et selon des variables similaires. Cela est bien connu des personnes familiarisées avec des réactions de polymérisation, et l'on peut choisir n'importe quelle période de temps permettant d'obtenir comme produit le copolymère greffé voulu.

Dans une réaction typique utilisant, comme monomère vinylique réactif, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, comme monomère polymérisable à non-saturation éthylénique, le styrène, et comme lactone, l'épsilon-caprolactone, on produit dans le premier stade du procédé, par la polymérisation sous l'action des radicaux libres, un copolymère réactif contenant des motifs de formule :



Dans le second stade du procédé, la condensation de la lactone produit un copolymère de greffage de lactone ayant des motifs de formule :



Les copolymères de greffage de lactones que l'on produit par les nouveaux procédés de la présente invention peuvent servir de plastifiants pour d'autres polymères, par exemple les polymères vinyliques comme le chlorure de polyvinyle, d'élastomères, pour la production de pellicules, de fibres et de filaments, et pour la production d'articles façonnés, moulés ou extrudés.

Les mélanges de ces copolymères de greffage de lactones avec d'autres polymères produisent des compositions homogènes ayant de meilleures propriétés. Ces mélanges peuvent contenir entre 1 % et 95 % environ en poids du copolymère de greffage de lactone. De préférence, cependant, le mélange contient environ 5 % à environ 60 % en poids des copolymères de greffage de lactones que l'on obtient grâce à la présente invention. Comme cela est bien évident, on peut ajouter des pigments, des colorants, des charges, des stabilisants pour éviter une dégradation par le milieu environnant, aussi bien que n'importe lequel des additifs classiques, aux mélanges pour répondre aux besoins et souhaits de l'utilisateur. Il est évident également que l'on peut produire des laques et vernis. On peut préparer ces mélanges par des modes opératoires classiques de malaxage, bien connus en pratique et qui ne nécessitent pas ici une plus ample description. Dans certains cas, une incompatibilité peut être mise en évidence, par exemple par de l'opacité, avec certains mélanges, même à des concentrations mineures du copolymère de greffage.

Les exemples non limitatifs suivants servent à décrire plus amplement la présente invention.

#### Exemple 1

On prépare dans un réacteur de polymérisation un mélange contenant 300 g d'epsilon-caprolactone, 2 g de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, 123 g de méthacrylate de méthyle et 0,25 g de peroxyde de benzoyle. On conduit la polymérisation des monomères vinyliques, sous l'influence des radicaux libres, à une température de 80°C à 90°C durant 3 heures pour produire, comme copolymère réactif, du poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle/méthacrylate de méthyle). On ajoute ensuite 900 ppm d'octoate stanneux et l'on augmente la température et la maintient à 150°C durant 1 heure environ pour que se produisent la condensation et le greffage de la lactone. Le rendement en copolymère greffé de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle/méthacrylate de méthyle/epsilon-caprolactone est d'environ 65 %. Le rapport entre les monomères polymérisés qui est de 0,5 %/29%/70,5%, respectivement. On élimine les matières volatiles du produit par des modes opératoires classiques dans une extrudeuse munie d'un évent. Le copolymère présente une

viscosité réduite égale à 0,84, que l'on mesure en utilisant une solution à 0,2 % du copolymère dans 100 ml de benzène à 30°C ;  
Module de traction : 87,5 kg/cm<sup>2</sup> (norme ASTM - D638) ; résistance limite : 44,15 kg/cm<sup>2</sup> (norme ASTM - D638) ; allongement limite de 15 % (norme ASTM - D638) ; allongement à la rupture : 165 % (norme ASTM - D638) ; et résistance à la traction de 45,5 kg/cm<sup>2</sup> (norme ASTM - D638).

On prépare un mélange 1:1 du copolymère de greffage de la lactone avec un poly(chlorure de vinyle) ayant une viscosité inhérente égale à 0,63 (norme ASTM D-1243, méthode A) sur un broyeur à deux rouleaux en fluidifiant à 180°C durant 15 mn.

Le mélange produit une pellicule souple et limpide.

De façon similaire, on produit un copolymère de greffage de lactone en faisant réagir successivement 100 parties de 15 d'epsilon-caprolactone, 40 parties de méthylol-acrylamide et 75 parties de chlorure de vinyle. On prépare un mélange homogène en utilisant 40 parties de ce copolymère avec 100 parties de polystyrène.

#### Exemple 2

De façon similaire à celle décrite dans l'exemple 1, on polymérise un mélange de 390 g d'epsilon-caprolactone, 2,6 g de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, 160 g de styrène et 0,4 g de peroxyde de benzoyle, à une température de 80°C-90°C durant 3 heures pour produire initialement le copolymère réactif de styrène/méthacrylate de 2-hydroxyéthyle. On ajoute ensuite 800 ppm d'octoate stanneux et l'on effectue la condensation et le greffage de la lactone à une température de 150°C-180°C durant 3 heures. Le degré de transformation en copolymère de greffage méthacrylate de 2-hydroxyéthyle/styrène/epsilon-caprolactone est d'environ 94 %. Le rapport entre les monomères polymérisés dans ce copolymère est de 0,5%/29%/70,5%. On récupère le polymère de la même façon que celle décrite dans l'exemple 1. Ce polymère présente une viscosité réduite égale à 0,72, lorsqu'on la mesure à l'aide d'une solution à 0,2 % dans 100 ml de benzène à 30°C ; un module de traction de 6450 kg/cm<sup>2</sup> ; une résistance limite de 147 kg/cm<sup>2</sup> ; un allongement limite de 6,2 % ; un allongement à la rupture de 700 % et une résistance à la traction de 196 kg/cm<sup>2</sup>.

On prépare un mélange à 1:1 du copolymère de greffage de la lactone avec le même poly(chlorure de vinyle) que celui utilisé dans l'exemple 1, en opérant de la même façon. Le mélange produit des pellicules souples et limpides.

5 De façon similaire, on produit un copolymère de greffage de lactone en faisant successivement réagir 100 parties d'un mélange à 50 moles % d'epsilon-caprolactone et à 50 moles % d'alpha-méthyl-epsilon-caprolactone, 10 parties d'acrylate de 2-hydroxypropyle et 75 parties d'acétate de vinyle.

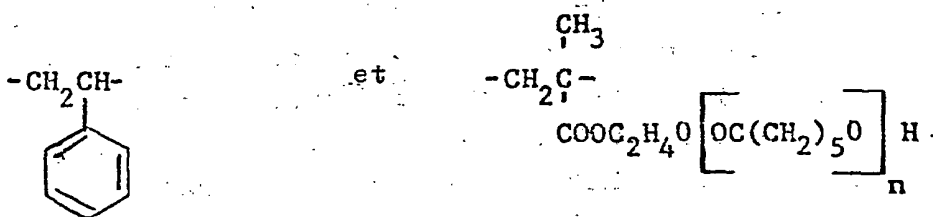
10 On effectue une série de polymérisations dans lesquelles on conduit la polymérisation des monomères vinyliques sous l'influence des radicaux libres à une température de 80°C-90°C durant 3 heures en utilisant 0,2 % de peroxyde de benzoyle comme catalyseur, et l'on effectue ensuite la condensation de la lactone pendant 2 heures en utilisant 800 ppm d'octoate stanneux comme catalyseur. On récupère les copolymères de greffage de la lactone en appliquant des modes opératoires similaires à celui décrit dans l'exemple 1. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau I ci-après :

20

TABLEAU I

Exemple	3	4	5	6	7
Monomères introduits, % en poids					
styrène	9,7	15,3	29,0	38,0	59,4
epsilon-caprolactone	89,8	84,2	70,5	60,0	39,6
25 méthylate de 2-hydroxyéthyle	0,5	0,5	0,5	2,0	1,0
% de transformation	96,3	96,0	94,0	-	97,4
Viscosité réduite, dl/gm	0,73	0,70	0,65	0,65	0,64

Ces copolymères de greffage de la lactone contiennent dans les chaînes du polymère les motifs suivants :



On utilise les polymères de greffage de lactones des exemples 4 et 6 pour produire des mélanges avec divers autres polymères, et l'on prépare des pellicules à partir de ces mélanges. Les résultats obtenus à l'aide de ces mélanges sont présentés dans les exemples 8 et 9 ci-après.

#### Exemple 8

On prépare des mélanges en utilisant le copolymère de greffage de lactone de l'exemple 6, par fluidification avec le polymère indiqué, dans un broyeur à deux rouleaux, à 180°C durant 15 mn.

On extrude des pellicules de 0,25 mm d'épaisseur et on les soumet à une évaluation par examen visuel; toutes les pellicules sont considérées comme satisfaisantes.

#### TABLEAU II

Parties en voids			
15	Copolymère de l'exemple 6	Poly-éthylène Poly-propylène	C-11 Aspect de la pellicule
5	95		bon, limpide
15		85	légèrement opaque
20	5	95	bon, limpide
	5		95 limpide, cassant
	10		90 translucide
	25		75 mélange incompatible
25	Polyéthylène : indice d'écoulement à l'état fondu : 12 dg/mn ; masse volumique : 0,95 g/cm <sup>3</sup>		
	Polypropylène : indice d'écoulement à l'état fondu : 3,5 dg/mn ; masse volumique : 0,90 g/cm <sup>3</sup>		
	C-11 : copolymère de styrène et d'acrylonitrile		

#### Exemple 9

On prépare des mélanges en utilisant le copolymère de greffage de lactone de l'exemple 4, par fluidification avec le polymère indiqué dans le Tableau III suivant, dans un broyeur à deux rouleaux, à 180°C durant 15 mn. On produit des pellicules de 0,25 mm d'épaisseur et l'on soumet ces pellicules à une évaluation par examen visuel. Toutes les pellicules sont considérées comme satisfaisantes.

TABLEAU III

Parties en poids			
Copolymère de l'exemple 4	Polyvinyl- butyral	Résine phénoxy	Aspect de la pellicule
5	30	70	limpide, souple
	50	50	opaque, tenace
	20	80	limpide, souple
	50	50	mélange incompatible
10	Polyvinyl-butyrat : viscosité inhérente de 1,82 dl/g dans la cyclohexanone à 20°C, en utilisant une solution de 0,2 g/100 ml		
15	Résine phénoxy : résulte de la réaction de l'épichlorhydrine et du bisphénol A ; viscosité réduite égale à 0,5 dans du diméthylformamide à 25°C en utilisant une solution contenant 0,2 g/100 ml.		

Exemple 10

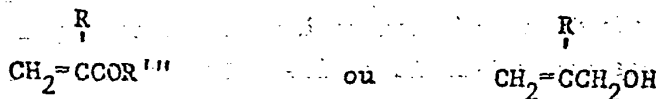
Dans un réacteur d'un litre, équipé d'un agitateur, d'une admission d'azote, d'un thermomètre et d'une tour de séchage, on introduit 847 g de caprolactone, 247,5 g de styrène, 5,5 g de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, 2,12 g de peroxyde de dicumyle et 0,54 ml d'octoate stanneux, et l'on chauffe le mélange à une température comprise entre 150°C et 170°C durant 5 heures. Le degré de transformation est de 96,5 % en copolymère de greffage de lactone contenant les motifs présentés dans l'exemple 2. La viscosité réduite du polymère est égale à 0,56 dl/g, lorsqu'on la mesure à 30°C en utilisant une solution à 0,2 % en poids dans du benzène. Un mélange de 70 parties de poly(chlorure de vinyle) et de 30 parties, en poids, du copolymère de greffage, préparé dans un broyeur à deux rouleaux, est limpide et souple.

Exemple 11

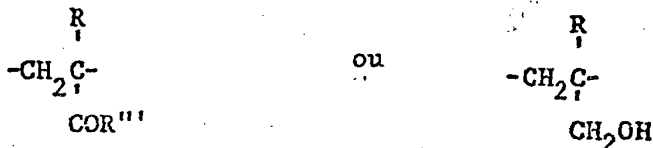
Comme décrit dans l'exemple 10, on introduit dans un réacteur d'un litre les mêmes corps devant participer à la réaction, selon les mêmes quantités. On maintient la température entre 150°C et 170°C et il se produit un degré de transformation de 97% au bout de 4,5 heures. La viscosité réduite du copolymère de greffage de la lactone est égale à 0,80 dl/g lorsqu'on la mesure à 30°C en utilisant une solution à 0,2 % en poids dans du benzène. Un mélange de 70 parties de poly(chlorure de vinyle) et de 30 parties, en poids, du copolymère de greffage, préparé dans un broyeur à deux rouleaux, est limpide et souple.

REVENDICATIONS

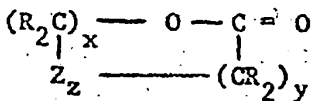
1. Procédé pour produire un copolymère de greffage d'une lactone par des opérations de polymérisation successives d'un mélange d'une lactone et d'un monomère vinylique réactif, caracté-
- 5 risé en ce qu'on polymérise initialement le monomère vinylique réactif présent dans ce mélange et répondant à l'une des formules suivantes :



- au contact d'une quantité catalytique d'un amorceur de polymé-
- 10 sation par radicaux libres suffisant à polymériser ce monomère vinylique réactif et à produire un polymère vinylique réactif contenant, polymérisés dans la chaîne du polymère, des motifs :



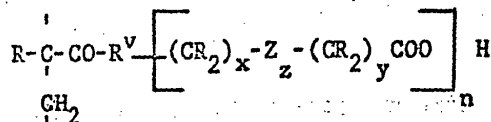
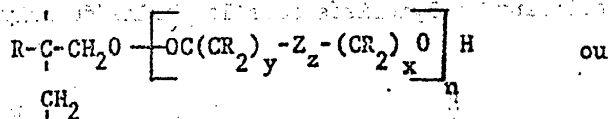
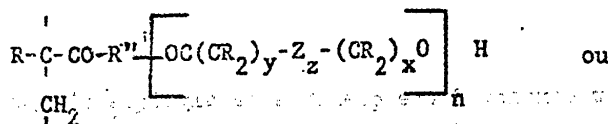
- [où R peut être un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à environ 3 atomes de carbone ou  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ , et R''' peut être  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OC}_p\text{H}_{2p}\text{OH}$  (où p vaut 1 à 5 environ),  $-\text{OC}_p\text{H}_{2p}\text{NH}_2$ ,  $-\text{OC}_p\text{H}_{2p}\text{COOH}$ ,  $-\text{NHC}_p\text{H}_{2p}\text{OH}$ ,  $-\text{NHC}_p\text{H}_{2p}\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHC}_p\text{H}_{2p}\text{COOH}$ ,  $-\text{OC}_p\text{H}_{2p}\text{NHR}''''$  ou  $-\text{NHC}_p\text{H}_{2p}\text{NHR}''''$ , 15 où R'''' est un groupe alkyle ayant jusqu'à 10 atomes de carbone environ], et l'on copolymérise ensuite par greffage une lactone de formule :



BAD ORIGINAL



[où chaque R, pris individuellement, peut être un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et pas plus de trois de ces groupes R peuvent être des groupes alkyle ; Z est -O- ;  $\underline{z}$  est nul ou égal à un ;  $\underline{x}$  et  $\underline{y}$  sont des nombres entiers ayant chacun une valeur comprise entre 1 et 4, et lorsque  $\underline{z}$  est nul, la somme ( $x + y$ ) vaut 4 à 7, et lorsque  $\underline{z}$  vaut 1, la somme ( $x+y+z$ ) vaut 4 à 7], dans ce mélange contenant le polymère vinylique réactif au contact d'une quantité catalytique d'un catalyseur de condensation des lactones, suffisant à fixer cette lactone, par polymérisation de greffage, sur le polymère vinylique réactif et à produire un copolymère de greffage de lactone ayant dans la chaîne polymère des motifs de formule :



[où R'' répond à l'une des formules  $-\text{OC}(\text{H}_{2p})\text{NH}-$ ,  $-\text{NHC}(\text{H}_{2p})\text{O}-$ ,  $-\text{NHC}(\text{H}_{2p})\text{NH}-$ ,  $-\text{OC}(\text{H}_{2p})\text{NR}'''-$  ou  $-\text{NHC}(\text{H}_{2p})\text{NR}'''-$  et R<sup>V</sup> répond à l'une des formules  $-\text{O}-$ ,  $-\text{OC}(\text{H}_{2p})\text{COO}-$  ou  $-\text{NHC}(\text{H}_{2p})\text{COO}-$ ].

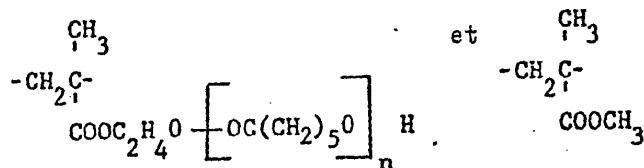
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il y a également dans le mélange un monomère différent, à non-saturation éthylénique polymérisable, contenant le groupe  $\text{CH}_2=\text{C} <$ .
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le monomère vinylique réactif est le méthacrylate de 2-hydroxy-

72 02465

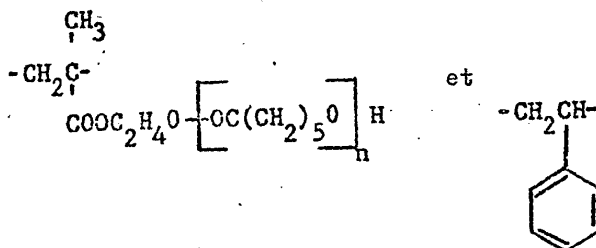
17

2123419

éthyle, le monomère polymérisable à non-saturation éthylénique est le méthacrylate de méthyle, et la lactone est l'epsilon-caprolactone, le copolymère de greffage de lactone que l'on produit ainsi ayant des motifs de formule :



- 5 4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le monomère vinylique réactif est le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le monomère polymérisable à non-saturation éthylénique est le styrène et la lactone est l'epsilon-caprolactone, le copolymère de greffage de lactone que l'on produit ainsi ayant des
- 10 motifs de formule :



5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on produit le copolymère de greffage d'une lactone par la réaction simultanée, à une température comprise entre environ 125°C et environ 250°C, du mélange de la lactone, du monomère vinylique
- 15 réactif, de l'amorceur de polymérisation par radicaux libres et du catalyseur de condensation des lactones.

BAD ORIGINAL

72 02465

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le mélange contient également un monomère polymérisable différent, à non-saturation éthylénique, contenant le groupe  $\text{CH}_2=\text{C} <$ .

BAD ORIGINAL

1. The first part of the document is a list of the names of the persons who were present at the meeting.

2. The second part of the document is a list of the names of the persons who were absent from the meeting.

3. The third part of the document is a list of the names of the persons who were present at the meeting and who were also present at the previous meeting.

4. The fourth part of the document is a list of the names of the persons who were present at the meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting.

5. The fifth part of the document is a list of the names of the persons who were present at the meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting.

6. The sixth part of the document is a list of the names of the persons who were present at the meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting.

7. The seventh part of the document is a list of the names of the persons who were present at the meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting.

8. The eighth part of the document is a list of the names of the persons who were present at the meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting.

APPENDIX B

9. The ninth part of the document is a list of the names of the persons who were present at the meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting and who were also present at the previous meeting.